

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office europeen des brevets



" (19

es brevets

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 17.11.2004 Patentblatt 2004/47

(51) Int Cl.7: A61 K 7/42

(21) Anmeldenummer: 04008693.6

(22) Anmeldetag: 10.04.2004

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(71) Anmelder: Beiersdorf AG 20253 Hamburg (DE)

(30) Priorität: 12.05.2003 DE 10321147

(72) Erfinder:

Müller, Anja
 23843 Rümpel (DE)

• Eitrich, Anja 22587 Hamburg (DE)

(54) Stabilisierung von Selbstbräunungsprodukten durch Schichtsilikate

(57) Wasserhaltige kosmetische Zubereitungen, die ein oder mehrere selbstbräunende Substanzen undmindestens ein Schichtsilikat und gegebenenfalls weitere kosmetischen und/oder dermatologischen Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

EP 1 4				
77 1				
59				

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft selbstbräunerhaltige O/W-Emulsionen, mit einem Gehalt an Schichtsilikaten

- [0002] Der Trend weg von der vornehmen Blässe hin zur "gesunden, sportlich braunen Haut" ist seit Jahren ungebrochen. Um diese zu erzielen setzen die Menschen ihre Haut der Sonnenstrahlung aus, da diese eine Pigmentbildung im Sinne einer Melaninbildung hervorruft. Die ultraviolette Strahlung des Sonnenlichtes hat jedoch eine schädigende Wirkung auf die Haut. Neben der akuten Schädigung (Sonnenbrand) treten Langzeitschäden wie ein erhöhtes Risiko an Hautkrebs zu erkranken bei übermäßiger Bestrahlung mit Licht aus dem UVB-Bereich (Wellenlänge: 280-320 nm) auf. Die übermäßige Einwirkung der UVB- und UVA-Strahlung (Wellenlänge: 320-400 nm) führt darüber hinaus zu einer Schwächung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes. Dies führt zu zahlreichen phototoxischen und photoallergischen Reaktionen und hat eine vorzeitige Hautalterung zur Folge.
 - [0003] Die natürliche Bräunung der Haut durch Sonnenstrahlung wird verursacht durch die Bildung von braunen Farbpigmenten in der Haut. Die Epidermis enthält in ihrer untersten Schicht, der Basalschicht, neben den Basalzellen einzelne pigmentbildende Zellen, die Melanocyten. Durch UV-Licht wird in diesen Zellen die Produktion von Melanin angeregt, das in die Kerantionocycten (Hornzellen) transportiert und dort als braune Hautfarbe sichtbar wird. Diese von der Aminosäure Tyrosin ausgehende Pigmentbildung wird überwiegend durch UVB-Strahlung Initiliert und als "indirekte Pigmentierung" bezeichnet. Ihre Entwicklung läuft über mehrere Tage; die so erhaltene Sonnenbräune besteht über einige Wochen.
- [0004] Bei der "Direkt-Pigmentierung", die mit der Sonnenbestrahlung einsetzt, werden vorwiegend farblose Melanin-Vorstufen durch UVA-Strahlung zu dunkel gefärbten Melanin oxidiert. Da diese Oxidierung reversibel ist, führt sie zu einer nur kurz anhaltenden Hautbräunung.
 - Die menschliche Haut lässt sich jedoch auch künstlich bräunen. Die künstliche Bräunung der Haut lässt sich beispielsweise äußerlich mit Hilfe von Schminke und oral durch Einnahme von Carotinoiden erzeugen.
- [0005] Weitaus beliebter jedoch ist die künstliche Bräunung der Haut, welche sich durch Auftragen von sogenannten Selbstbräunem erzielen lässt. Diese Verbindungen weisen als chemisches Strukturmerkmal Keto- bzw. Aldehydgruppen in Nachbarschaft zu Alkoholfunktionen auf. Diese Ketole bzw. Aldole gehören überwiegend zur Substanzklasse der Zucker. Der am häufigsten verwendete Selbstbräuner ist das 1,3-Dihydroxyaceton.
 - [0006] Die Verbindungen können mit den Proteinen und Aminosäuren der Hornschicht der Haut im Sinne einer Maillard-Reaktion umgesetzt werden, wobei über einen noch nicht vollständig aufgeklärten Reaktionsweg Polymerisate entstehen, die der Haut einen bräunlichen Farbton verleihen. Diese Reaktion ist nach etwa 4 bis 6 Stunden abgeschlossen, die so erzielte Bräune ist nicht abwaschbar und wird erst mit der normalen Hautabschuppung entfernt.
 - [0007] Handelsübliche Selbstbräunungsprodukte stellen im allgemeinen O/W-Emulsionen dar. In diesen ist die Wasserphase durch in der Kosmetik gebräuchliche Emulgatoren stabilisiert. Nachteilig ist die erforderliche zusätzliche Stabilisierung durch Carbomere. Deren Einsatz in Verbindung mit Selbstbräunern, insbesondere mit DHA, führt durch chemische Reaktion zu einer gelblichen Verfärbung der Zubereitung und zu geruchlichen Beeinträchtigungen.
 - [0008] Eine Alternative zum Einsatz von Carbomeren stellt der Einsatz von Xanthan Gum dar. Hierbei erhält man zwar auch stabile Produkte, man muß jedoch häufig ein unangenehms klebriges Hautgefühl in Kauf nehmen.
 - [0009] Diesem Nachteil des Standes der Technik abzuhelfen, war Aufgabe der vorliegenden Erfindung.
- 40 [0010] Überraschend gelöst wird die Aufgabe durch den Einsatz von Schichtsilikaten oder einer Kombination von Schichtsilikaten und Xanthan Gum; zur Stabilisierung von selbstbräunerhaltigen O/W-Emulsionen, die ein oder mehrere selbstbräunende Substanzen und gegebenenfalls weitere kosmetischen und/oder dermatologischen Wirk-, Hilfsund Zusatzstoffe enthalten.
 - [0011] Durch den Einsatz von Schichtsilikaten bzw. einer Kombination von Schichtsilikaten und Xanthan Gum trittweder eine Verfärbung noch Geruchsbeeinträchtigung der Zubereitungen auf. Auch das Hautgefühl nach der Anwendung wird im Vergleich zu Selbstbräunungszubereitungen, die dem derzeitigen Stand der Technik entsprechen, äußerst positiv bewertet.
 - [0012] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können in verschiedenen Formen vorliegen und eingesetzt werden. So können sie z. B. eine Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser (O/W) oder eine multiple Emulsion, beispielsweise vom Typ
- Wasser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W). Auch emulgatorfreie Formulierungen wie Hydrodipsersionen, Hydrogele o'der eine Pickering-Emulsion sind vorteilhafte Ausführungsformen.
 - [0013] Vorteilhaft sind solche kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen.
- [0014] Die Konsistenz der Formulierungen kann von pastösen Formulierungen über fließfähige Formulierungen bis
 hin zu dünnflüssigen, sprühbaren Produkten reichen. Dementsprechend können Cremes, Lotionen oder Sprays formuliert werden
 - [0015] Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen in der für Kosmetika und Dermatika üblichen Weise auf die Haut in ausreichender Menge aufgebracht.

'2

Durch die Anwendung lässt sich nicht nur eine gleichmäßige Hautfärbung erreichen, es lassen sich auch von Natur aus oder durch krankhafte Veränderung unterschiedlich gefärbte Hautbereiche gleichmäßig einfärben.

[0016] Als Selbstbräuner werden erfindungsgemäß vorteilhaft unter anderem eingesetzt:

	$HC = O$ $H_2C - OH$
HC=0	CH ₂ HC-OH
, HC-OH C=O	CH ₂ C=O
	HC=O H ₂ C-OH
	1120 011

15 Glycerolaldehyd Hydroxymethylglyoxal γ-Dialdehyd Erythrulose

[0017] Ferner ist das 5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon) zu nennen, das aus den Schalen frischer Walnüsse extrahiert wird

5-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Juglon)

sowie das in den Henna-Blättern vorkommende 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson).

2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (Lawson)

[0018] Ganz besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung ist das 1,3-Dihydroxyaceton (DHA), ein im menschlichen Körper vorkommender dreiwertiger Zucker.

-

$$H_{2}C-OF$$

 $C=O$
 $H_{2}C-OF$

1,3-Dihydroxyaceton (DHA)

10

[0019] Auch 6-Aldo-D-Fructose und Ninhydrin können als erfindungsgemäße Selbstbräuner eingesetzt werden.

[0020] Als Selbstbräuner im Sinne der Erfindung sind auch Substanzen zu verstehen, die eine von Braunton abweichende Hautfärbung hervorrufen.

[0021] Es ist erfindungsgemäß von Vorteil, wenn die erfindungsgemäßen hautbräunenden kosmetischen Zubereitungen eine oder mehrere selbstbräunende Substanzen in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gewichts-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 6 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung enthalten.

[0022] Die Wasserphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann vorteilhaft übliche kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie beispielsweise Alkohole, insbesondere solche niedriger C-Zahl, vorzugsweise Ethanol und/oder Isopropanol, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl sowie deren Ether, vorzugsweise Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monobutylether und analoge Produkte, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose.

[0023] Silikate sind Salze und Ester (Kieselsäureester) der Orthokieselsäure [Si(OH)₄] und deren Kondensationsprodukte. Die Silikate sind nicht nur die artenreichste Klasse der Mineralien, sondern auch geologisch und technisch außerordentlich wichtig. Über 80 % der Erdkruste bestehen aus Silikaten. Schichtsilikate (Phyllosilikate, Blattsilikate) sind (idealerweise) Silikat-Strukturen mit zweidimensional unendlichen Schichten aus [SiO₄]⁴-Tetraedern, wobei jedes Tetraeder über 3 Brücken-Sauerstoffe mit Nachbar-Tetraedern verbunden ist.

Chemische Formeln lassen sich für Schichtsilikate nur angenähert aufstellen, da sie ein großes Ionenaustausch-Vermögen besitzen und Sillzium gegen Aluminium und dieses wiederum gegen Magnesium, Fe²⁺, Fe³⁺, Zn und dergleichen ausgetauscht werden kann. Die daraus möglicherweise resultierende negative Ladung der Schichten wird in der Regel durch Kationen, insbesondere durch Na+ und Ca²⁺ in Zwischenschicht-Positionen ausgeglichen.

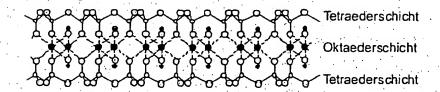
Schichtsifkate können durch reversible Einlagerung von Wasser (in der 2- bis 7-fachen Menge) und anderen Substanzen wie z. B. Alkoholen, Glykolen und dergleichen mehr aufquellen. Ihre Verwendung als Verdickungsmittel in kosmetischen Mitteln ist dementsprechend an sich bekannt. Allerdings konnte der Stand der Technik nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen.

[0024] Vorteilhafte Schichtsilikate sind beispielsweise solche, deren größte Ausdehnungsrichtung im unmodifizierten und ungequollenen Zustand im Mittel eine Länge von weniger als 10 µm hat. Beispielsweise können die mittleren Ausdehnungen der verwendeten modifizierten Schichtsilikatpartikel bei 1000 nm x 1 00 nm x 1 nm und darunter liegen. Die effektive Größe der modifizierten Schichtsilikatpartikel in einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung hängt selbstverständlich von der Menge an eingelagerten Substanzen ab.

Vorteilhafte modifizierte Schichtsilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise modifizierte Smektite (Smectite).

Smektite sind stets sehr felnkörnige (meist < 2 mm), überwiegend als lamellenförmige, moosartige oder kugelförmige Aggregate vorkommende Dreischicht-Tonminerale (2:1-Schichtsilikate), in denen eine zentrale Schicht aus oktaedrisch koordinierten Kationen sandwichartig von 2 Schichten aus [(Si,Al)O₄]-Tetraedern umgeben ist. Smektite werden idealisiert durch die folgende Strukturformel beschrieben, worin weiß ausgefüllte Kreise Silizium- und/oder Aluminiumatome, hellgrau ausgefüllte Kreise Sauerstoffatome, dunkelgrau ausgefüllte Kreise Wasserstoffatome und schwarz aus-

gefüllte Kreise Aluminium-, Magnesium-, Eisenatome und/oder weitere Austauschkationen darstellen:



[0025] Vorteilhafte modifizierte Smektite sind z. 8. modifizierte Montmorillonite. Montmorillonite werden durch die angenäherte chemische Formel Al₂[(OH)₂/Si₄O₁₀] · n H₂O bzw. Al₂O₃ · 4 SiO₂ · H₂O · n H₂O beschrieben und stellen zu den dioktaedrischen Smektiten gehörende Tonmineralien dar.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner beispielsweise modifizierte Hektorite. Hektorite gehören zu den Smektiten und haben die angenäherte chemische Formel M⁺_{0,3}(Mg_{2,7}Li_{0,3})[Si₄O₁₀(OH)₂], worin M⁺ meist Na⁺ darstellt.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner modifizierte Bentonite. Bentonite sind Tone und Gesteine, die Smektite, vor allem Montmorillonit, als Hauptminerale enthalten. Die "Roh"-Bentonite sind entweder Calcium-Bentonite (in Großbritannien als Fuller-Erden bezeichnet) oder Natrium-Bentonite (auch: Wyoming-Bentonite).

Modifizierte Schichtsillkate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Schichtsillkate, insbesondere die bereits genannten Schichtsillkattypen, deren Organophille (auch: Lipophille) - beispielsweise durch Umsetzung mit quarternären Ammonium-Verbindungen - erhöht wurde. Solche Schichtsillikate werden auch als organophille Schichtsillikate bezeichnet. Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sogenannte Bentone, d. h. organische Derivate von Montmorilloniten (bzw. Bentoniten) und/oder Hektoriten, die durch Ionenaustausch-Reaktionen mit Alkylämmonium-Basen hergestellt werden.

[0026] Vorteilhafte modifizierte Schichtsilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise durch Umsetzung von Schichtsilikaten mit Quaternium-18 erhältlich. Quaternium-18 ist eine Mischung von quaternären Ammoniumchloridsalzen, welche durch die folgende Strukturformel beschrieben werden:

worin die Reste R¹ unabhängig voneinander gewählt werden aus hydrierten Talgresten mit einer Kettenlänge von 12

bis 20 Kohlenstoffatomen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Stearalkoniumhektorit, ein Reaktionsprodukt aus Hektorit und Stearalkoniumchlorid (Benzyldimethylstearylammoniumchlorid), und Quaternium-18 Hektorit, ein Reaktionsprodukt aus Hektorit und Quaternium-18, welche z. B. unter den Handelsbezeichnungen Bentone 27 und Bentone 38 bei Nordmann & Rassmann erhältlich sind:

Ganz besonders bevorzugt ist erfindungsgemäß Quaternium-90 Bentonite, ein Reaktionsprodukt aus Bentonite und Quaternium-90, das von der Firma Süd-Chemie unter dem Handelsnamen Tixogel VP-V zu beziehen ist. Die Bezeichnung deutet daraufhin, daß die Alkylreste R¹ bei diesem Produkt pflanzlichen Ursprungs sind, wodurch sich besonders vorteilhafte Eigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung bzgl. Verdickung der Matrixphase und Wiederaufschüttelbarkeit des suspendierten Antitranspirant-Wirkstoffes ergeben.

So ist die Kettenlängenverteilung der Alkylreste R¹ typisch für Rohstoffquellen wie hydriertes Palmöl. Der Anteil der Alkylreste R¹ ist wie folgt, wobei sich rohstoffbedingte Schwankungen aufgrund der natürlichen Herkunft ergeben: C₁₈H₃₇ ca. 55-65 Gew.-%, C₁₆H₃₃ ca. 30-40 Gew.-%, C₁₄H₂₉ < 5 Gew.-% Schichtsilikate und Tonmineralien wirken auf der Haut auch als Geruchsabsorber.

[0027] Die Gesamtmenge an einem oder mehreren modifizierten Schichtsilikaten und/oder Tonmineralien in der fertigen Zubereitung wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,05 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 3,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

[0028] Xanthan Gummi (CAS-Nr. 11138-66-2), auch Xanthan genannt, stellt ein anionisches Heteropolysaccharid dar, das in der Regel durch Fermentation aus Maiszucker gebildet und als Kaliumsalz isoliert wird. Es wird von Xanthomonas campestris und einigen anderen Spezies unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2×10⁶ bis 24×10⁶ produziert. Xanthan Gummi wird aus einer Kette mit β-1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure. Acetat und Py-

ruvat. Xanthan Gummi ist die Bezeichnung für das erste mikrobielle anionische Heteropolysaccharid. Es wird von Xanthomonas campestris und einigen anderen Spezies unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2-15 10⁶ produziert. Xanthan Gummi wird aus einer Kette mit β-1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat. Die Anzahl der Pyruvat-Einheiten bestimmt die Viskosität des Xanthan Gummis. Xanthan Gummi wird in zweitägigen Batch-Kulturen mit einer Ausbeute von 70-90 %, bezogen auf eingesetztes Kohlenhydrat, produziert. Dabei werden Ausbeuten von 25-30 g/l erreicht. Die Aufarbeitung erfolgt nach Abtöten der Kultur durch Fällung mit z. B. 2-Propanol. Xanthan Gummi wird anschließend getrocknet und gemahlen.

[0029] Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Zubereitungen vorteilhaft weitere kosmetische und/oder dermatologische Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

[0030] Pigment. Es sind dabei alle durch die Positivliste der Kosmetikverordnung der Bundesrepublik Deutschland bzw. entsprechenden Listen der Europäischen Union zugelassenen UV-Lichtschutzfilter erfindungsgemäß vorteilhaft einsetzbar.

[0031] Vorteilhaft beträgt die Gesamtmenge der UV-Filtersubstanzen 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 16,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel für die Haut dienen.

[0032] Es ist auch möglich und gegebenenfalls vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zubereitungen mit anderen Wirkstoffen zu kombinieren

- [0033] Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Antioxidantien, Konservierungsmittel, Parfüme, antimikrobielle Wirkstoffe, Mittel zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende Substanzen, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

 [0034] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten vorteilhafter Weise Öle und Wachse. Vorteilhafte Öle sind hier Caprylic/Capric Triglycerid, Octyldodecanol, Butylen Glycol Dicaprylat/Dicaprat, Bis-Diglyceryl Polyacyladipat-2, Pentaerythrityl Tetraisostearat, Ricinusöl, Lanolinöl, hydriertes Polydecen, Isopropylpalmitat, Cetylpalmitat, Myristyllactat, Avocadoöl, Isostearyl Isostearat, Triisostearin, Oleyl Erucat, Jojobaöl, Dicaprylylcarbonat, Squalan, Diisostearyl Malat, Cyclomethicon, Polyisobuten, Propylencarbonat
 - [0035] Vorteilhafte Wachse sind Cetearylalkohol, Cetylalkohol, Oleylalkohol, Myristyl Myristat, Stearyl Beeswax + Behenyl Beeswax, Bienenwachs, Candelilla Cera, Cera Carnaúba, Cera Alba, Cera Microcristallina, C16-40 Alkyl Stearat, C16-36 Alkyl Stearat, C18-38 Alkyl Hydroxystearoyl Stearat, C20-40 Alkyl Stearat, C24-40 Alkyl Stearat, Glycerylbehenat
- 35 [0036] Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.
 - [0037] Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine und deren Derivate,
- Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, Cholesteryl und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Pen-
- 45 ta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen, ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), Hydroxysäuren (z. B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat),
- Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin E acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A palmitat) sowie Konyferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Hamsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. Zno, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z. B. Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geginneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkspringen.
- eigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

[0038] Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das

Gesamtgewicht der Zubereitung.

[0039] Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

[0040] Sofern Vitamin A. bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

[0041] Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn die kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe enthalten, wobei bevorzugte Wirkstoffe Antioxidantien sind, welche die Haut vor oxidativer Beanspruchung schützen können.

[0042] Weitere vorteilhafte Wirkstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind natürliche Wirkstoffe und/oder deren Derivate, wie z. B. alpha-Liponsäure, Phytoen, D-Biotin, Coenzym Q10, alpha-Glucosylrutin, Carnitin, Carnosin, natürliche und/oder synthetische Isoflavonoide, Kreatin, Taurin und/oder B-Alanin.

[0043] Erfindungsgemäße Rezepturen, welche z. B. bekannte Antifaltenwirkstoffe wie Flavonglycoside (insbesondere α-Glycosylrutin), Coenzym Q10, Vitamin E und/oder Derivate und dergleichen enthalten, eignen sich insbesondere vorteilhaft zur Prophylaxe und Behandlung kosmetischer oder dermatologischer Hautveränderungen, wie sie z. B. bei der Hautalterung auftreten (wie beispielsweise Trockenheit, Rauhligkeit und Ausbildung von Trockenheitsfältchen, Juckreiz, verminderte Rückfettung (z. B. nach dem Waschen), sichtbare Gefäßerweiterungen (Teleangiektasien, Cuperosis), Schlaffheit und Ausbildung von Fällen und Fältchen, lokale Hyper-, Hypo- und Fehlpigmentierungen (z. B. Altersflecken), vergrößerte Anfälligkeit gegenüber mechanischem Stress (z. B. Rissigkeit) und dergleichen). Weiterhin vorteilhaft eignen sie sich gegen das Erscheinungsbild der trockenen bzw. rauhen Haut.

[0044] Auch können die erfindungsgemäßen Zubereitungen erfindungsgemäß vorteilhaft mit die Haut beruhigenden und pflegenden Substanzen versetzt sein. Hierzu zählen beispielsweise Panthenol, Allantoin, Tannin, Antihistaminika, Antiphlogistika, Glucocorticoide (z.B. Hydrocortison) sowie Pflanzenwirkstoffe wie Azulen und Bisabolol, Glycyrrhizin, Hamamelin und Pflanzenextrakte wie Kamille, aloe vera, Hamazelis, Süßholzwurzel.

[0045] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten vorteilhafter Weise Substanzen zur Hautbefeuchtung (engl. Moisturizer). Zu den erfindungsgemäß vorteilhaften Hautbefeuchtungsmitteln zählen unter anderem Polyole wie Glycerin und Sorbit. Auch andere Hautbefeuchtungsmittel wie ethoxylierte Polyole und hydrolysierte Proteine, Komponenten des natürlichen Feuchthaltefaktors der Haut (engl. Natural Moisturizing Factor, NMF) z.B. Harnstoff, Natriumlactat und bestimmte Aminosäuren werden erfindungsgemäß vorteilhaft eingesetzt.

[0046] Erfindungsgernäß vorteilhaft beträgt die Konzentration an Hautbefeuchtungsmitteln 1 bis 20 und bevorzugt 3 bis 12 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. [0047] Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen in der für Kosmetika und Dermatika üblichen Weise auf die Haut in ausreichender Menge aufgebracht.

[0048] Nicht zuletzt ist die Verwendung von kosmetischen Zubereitungen als Selbstbräuner, Sonnenschutzmittel und/oder dekoratives Kosmetikum Teil der vorliegenden Erfindung:

[0049] Vorteilhaft sind solche kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorteilhaft enthalten diese mindestens einen UVA-Filter und/oder mindestens einen UVB-Filter und/oder mindestens einen UV-Breitbandfilter und/oder mindestens ein anorganisches Pigment. Es sind dabei alle durch die Positivliste der Kosmetikverordnung der Bundesrepublik Deutschland bzw. entsprechenden Listen der Europäischen Union zugelassenen UV-Lichtschutzfilter erfindungsgemäß vorteilhaft einsetzbar.

[0050] Vorteilhaft beträgt die Gesamtmenge der UV-Filtersubstanzen 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 16,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel für die Haut dienen.

[0051] Es ist auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, kosmetische und dermatologische Zübereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden z. B. in Tagescremes oder Make-up-Produkten gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet. Auch stellen UV-Schutzsubstanzen, ebenso wie Antioxidantien und, gewünschtenfalls, Konservierungsstoffe, einen wirksamen Schutz der Zubereitungen selbst gegen Verderb dar. Günstig sind ferner kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen.

[0052] Dementsprechend enthalten die Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise mindestens eine UV-A- und/oder UV-B-Filtersubstanz. Die Formulierungen können, obgleich nicht notwendig, gegebenenfalls auch ein oder mehrere organische und/oder anorganische Pigmente als UV-Filtersubstanzen enthalten, welche in der Wasser- und/oder der Ölphase vorliegen können.

[0053] Bevorzugte anorganische Pigmente als UV-Filter und/oder zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen Zubereitung sind Metalloxide und/oder andere in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Metallverbindungen, insbesondere Oxide des Titans (TiO₂), Zinks (z. B. ZnO), Eisens (z. B. Fe₂O₃), Zirkoniums (z. B. ZrO₂), Siliciums (z. B. SiO₂) bzw.

Silikate (z.B. Talkum), Mangans (z.B. MnO), Aluminiums (z.B. Al₂O₃), Cers (z.B. Ce₂O₃), Mischoxide der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden, sowie das Sulfat des Bariums (BaSO₄).

[0054] Im wesentlichen unerheblich für die vorliegende Erfindung ist es, in welcher der gegebenenfalls natürlich vorkommenden Modifikationen die verwendeten Metalloxide vorliegen.

[0055] Die Titandioxid- Pigmente können sowohl in der Kristallmodifikation Rutil als auch Anatas vorliegen und können im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhaft oberflächlich behandelt ("gecoatet") sein, wobei beispielsweise ein hydrophiler, amphiphiler oder hydrophober Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen und/oder hydrophoben anorganischen und/oder organischen Schicht versehen werden. Die verschiedenen Oberflächenbeschichtung können im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Wasser enthalten.

[0056] Ein solches Verfahren, das im folgenden am Beispiel von Titandioxid beschrieben wird, besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gernäß

$$n \text{ TiO}_2 + m \text{ (RO)}_3 \text{Si-R'} \rightarrow n \text{ TiO}_2 \text{ (oberfl.)}$$

erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste.

[0057] Eine weitere vorteilhafte Beschichtung der anorganische Pigmente besteht aus Dimethylpolysiloxan (auch: Dimethicone), einem Gemisch vollmethyllierter, linearer Siloxanpolymere, die endständig mit Trimethylsiloxy-Einheiten blockiert sind. Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Zinkoxid-Pigmente, die auf diese Weisebeschichtet werden.

[0058] Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der anorganischen Pigmente mit einem Gemisch aus Dimethylpolysiloxan, insbesondere Dimethylpolysiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 350 Dimethylsiloxan-Einheiten, und Silicagel, welches auch als Simethicone bezeichnet wird. Es ist insbesondere von Vorteil, wenn die anorganischen Pigmente zusätzlich mit Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumoxidhydrat (auch: Alumina, CAS-Nr.: 1333-84-2) beschichtet sind. Besonders vorteilhaft sind Titandioxide; die mit Simethicone und Alumina beschichtet sind, wobei die Beschichtung auch Wasser enthalten kann. Ein Beispiel hierfür ist das unter dem Handelsnamen Eusolex T2000 bei der Firma Merck erhältliche Titandioxid.

[0059] Besonders vorteilhaft sind TiO₂-Pigmente, beispielsweise die mit Aluminiumstearat beschichteten, unter der Handelsbezeichnung MT 100 T bei der Firma TAYCA erhältlichen.

[0060] Beschriebene beschichtete und unbeschichtete Titandioxide können im Sinne vorliegender Erfindung auch in Form kommerziell erhältlicher öliger oder wäßriger Vordispersionen zur Anwendung kommen. Diesen Vordispersionen können vorteilhaft Dispergierhilfsmittel und/oder Solubilisationsvermittler zugesetzt sein.

35 Die erfindungsgemäßen Titandioxide zeichnen sich durch eine Primärpartikelgröße zwischen 10 nm bis 200 nm aus

Coating	zusätzliche Bestand- teile der Vordispersion	Hersteller
Aluminiumhydroxid Stearinsäure		Tayca Corporation
Aluminiumhydroxid Stearinsäure		Tayca Corporation
Aluminiumhydroxid Stearinsäure		Tayca Corporation
Stearinsäure Eisenoxid	• :	Tayca Corporation
Alumina, Silica Silikon	•	Tayca Corporation
Silica Aluminiumhydroxid Alginsäure		Tayca Corporation
Alumina Simethicone	•	Merck KGaA
Alumina, Stearinsäure		Merck KGaA
None		Degussa
Octyltrimethylsilan		Degussa
	Aluminiumhydroxid Stearinsäure Aluminiumhydroxid Stearinsäure Aluminiumhydroxid Stearinsäure Stearinsäure Eisenoxid Alumina, Silica Silikon Silica Aluminiumhydroxid Alginsäure Alumina Simethicone Alumina, Stearinsäure None	Aluminiumhydroxid Stearinsäure Aluminiumhydroxid Stearinsäure Aluminiumhydroxid Stearinsäure Stearinsäure Stearinsäure Eisenoxid Alumina, Silica Silikon Silica Aluminiumhydroxid Alginsäure Alumina Simethicone Alumina, Stearinsäure None

ED 1 477 150 A1

(fortgesetzt)

Handelsname	÷	Coating	zusätzliche Bestand- teile der Vordispersion	Hersteller
UV-Titan X170	. 1	Alumina Dimethicone	* * *	Kemira
UV-Titan X161	. : .	Alumina, Silica Stearinsäure		Kemira
Tioveil AQ 10PG		Alumina Silica	Wasser Propylenglycol	Solaveil Uniquema
Mirasun TiW 60		Alumina Silica	Wasser	Rhone-Poulenc

[0061] Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind besonders bevorzugte Titandioxide das MT-100 Z und MT-100 TV von Tayca Corporation, Eusolex T-2000 und Eusolex TS von Merck und das Titandioxid T 805 von Degussa.

[0062] Zinkoxide können im Sinne der vorliegenden Erfindung auch in Form kommerziell erhältlicher öliger oder wässriger Vordispersionen zur Anwendung kommen. Erfindungsgemäß geeignete Zinkoxidpartikel und Vordispersionen von Zinkoxidpartikeln zeichnen sich durch eine Primärpartikelgröße von < 300 nm aus und sind unter folgenden Handelsbezeichnungen bei den aufgeführten Firmen erhältlich:

٠	Handelsname	Coating	Hersteller
	Z- Cote HP1	2% Dimethicone	BASF
	Z- Cote	Let y	BASF
	ZnO NDM	5% Dimethicone	H&R
	MZ 707M	7% Dimethicone	M. Tayca Corp.
	NanoX 500	1	Elementis
	ZnO Neutral	I a second	H&R

[0063] Besonderes bevorzugte Zinkoxide im Sinne der Erfindung sind das Z-Cote HP1 von der Firma BASF und das Zinkoxid NDM von der Firma Haarmann & Reimer.

[0064] Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung einer Mischung verschiedener Pigmenttypen sowohl innerhalb eines Kristalls, beispielsweise als Eisenmischoxid oder Talkum (Magnesiumsilicat), als auch durch Kombination mehrerer Metalloxidtypen innerhalb einer Zubereitung. Besonders vorteilhaft sind Magnesiumsilicate, beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung Talkum Micron bei der Firma Grolmann erhältlichen. [0065] Die Gesamtmenge an einem oder mehreren anorganischen Pigmenten in der fertigen kosmetischen Zubereitung wird vorteilhaft aus dem Bereich 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-% gewählt, vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 18 Gew.-%. [0066] Vorteilhaftes organisches Pigment im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol) [INCI: Bisoctyltriazol], welches durch die chemische Strukturformel

gekennzeichnet ist und unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® M bei der ClBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist. [0067] Vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dibenzoylmethanderivate, ins-

besondere das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (CAS-Nr. 70356-09-1), welches von Givaudan unter der Marke Parsol® 1789 und von Merck unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 verkauft wird.

[0068] Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind die Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure

und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz

mit der INCI-Bezeichnung Bisimidazylate, welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Neo Heliopan AP, bei Haarmann & Reimer erhältlich ist

[0069] Ferner vorteilhaft sind das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird und sich durch die folgende Struktur auszeichnet:

[0070] Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind Hydroxybenzophenone, die sich durch die folgende Strukturformel auszeichnen:

35

worin

30

- R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂o-Alkyl, C₃-C₁o-Cycloalkyl oder C₃-C₁o-Cycloalkenyl bedeuten, wobei die Substituenten R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-Ring bilden können und
 - R³ einen C₁-C₂₀-Alkyl Rest bedeutet.

[0071] Ein besonders vorteilhaftes Hydroxybenzophenon im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der 2-(4'-Diethyl20 amino-2'-hydoxybenzoyl)-benzoesäurehexylester (auch: Aminobenzophenon); welcher sich durch folgende Struktur
auszeichnet:

und unter dem Handelsnamen Uvinul A Plus bei der Fa. BASF erhältlich ist.

[0072] Vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner sogenannte Breitbandfilter, d.h. Filtersubstanzen, die sowohl UV-A- als auch UV-B-Ştrahlung absorbieren.

[0073] Vorteilhafte Breitbandfilter oder UV-B-Filtersubstanzen sind beispielsweise Bis-Resorcinyltriazinderivate mit der folgenden Struktur:

$$\begin{array}{c|c}
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\$$

wobei R1; R2 und R3 unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten

Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bzw. ein einzelnes Wasserstoffatom darstellen. Insbesondere bevorzugt sind das 2,4-Bis-{{4-(2-Ethylhexyloxy)-2-hydroxy}-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (INCI: Aniso Triazin), weiches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® S bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist.

- [0074] Besonders vorteilhafte Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, die sich durch einen hohen bzw. sehr hohen UV-A-Schutz auszeichnen, enthalten bevorzugt mehrere UV-A- und/oder Breitbandfilter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate [beispielsweise das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan], Benzotriazolderivate [beispielsweise das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol)], Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure und/oder ihre Salze, das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und/oder dessen Salze und/oder das 2,4-Bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, jeweils einzeln oder in beliebigen Kombinationen miteinander.
- [0075] Auch andere UV-Filtersubstanzen, welche das Strukturmotiv

$$\begin{array}{c|c}
 & R_1 & R_2 \\
 & N & N \\
 & N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & R_3 - N & R_3 -$$

aufweisen, sind vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung, beispielsweise die in der Europäischen Offenlegungsschrift EP 570 838 A1 beschriebenen s-Triazinderivate, deren chemische Struktur durch die generische Formel

$$\begin{array}{c|c}
O \\
R-NH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
O \\
NH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
O \\
O-R
\end{array}$$

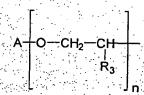
$$\begin{array}{c|c}
O \\
O-R
\end{array}$$

- 50 wiedergegeben wird, wobei
 - einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₈-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C₁-C₄- Alkylgruppen, darstellt,
 - X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe darstellt,
 - einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₈-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C₁-C₄- Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel

$$A = \begin{bmatrix} O - CH_2 - CH_1 \\ R_3 \end{bmatrix}_{\mathbf{n}}$$

bedeutet, in welcher

- A einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₈-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C₁-C₄- Alkylgruppen,
- R₃ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,
- n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,
- R₂ einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₈-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C₁-C₄- Alkylgruppen, darstellt, wenn X die NH-Gruppe darstellt, und einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₈-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C₁-C₄- Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffalom, ein Alkalimetallalom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, in welcher

30

- A einen verzweigten oder unverzweigten C₁-C₁₈-Alkylrest, einen C₅-C₁₂-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C₁-C₄- Alkylgruppen,
- R₃: ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,
- n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,

wenn X ein Sauerstoffatom darstellt.

[0076] Besonders bevorzugte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung ist femer ein unsymmetrisch substituiertes s-Triazin, dessen chemische Struktur durch die Formel

wiedergegeben wird, welches im Folgenden auch als Dioctylbutylamidotriazon (INCI: Dioctylbutamidotriazone) bezeichnet wird und unter der Handelsbezeichnung UVASORB HEB bei Sigma 3V erhältlich ist.

[0077] Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch ein symmetrisch substituiertes s-Triazin, das 4,4', 4"-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoësäure-tris(2-ethylhexylester), synonym: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin (INCI: Octyl Triazone), welches von der BASF Aktiengesellschaft unter der Warenbezeichnung UVINUL® T 150 vertrieben wird.

[0078] Auch in der Europäischen Offenlegungsschrift 775 698 werden bevorzugt einzusetzende Bis-Resorcinyltriazinderivate beschrieben, deren chemische Struktur durch die generische Formel

$$\begin{array}{c|c} OH & N & OH \\ \hline \\ R_1-O & N & O-R_2 \end{array}$$

wiedergegeben wird, wobei R₁ , R₂ und A₁ verschiedenste organische Reste repräsentieren.

[0079] Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner das 2,4-Bis-{[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propylo-xy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz, das 2,4-Bis-{[4-(3-(2-Propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-[4-(2-ethyl-hexyloxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.

Ein vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das 2,2'-Methylenbis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), welches durch die chemische Strukturformel

gekennzeichnet ist und unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® M bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich ist. [0080] Vortellhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2Hbenzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3, 3-tetramethyl-1-[(tri methylsi lyl)oxy]d i-siloxanyl]propyl]-phenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) mit der INCI-Bezeichnung Drometrizole Trisiloxane, welches durch die chemische Strukturformel

gekennzeichnet ist.

[0081] Die UV-B- und/oder Breitband-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein...Vorteilhafte öllösliche UV-B- und/oder Breitband-Filtersubstanzen sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher,
- 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon
- sowie an Polymere gebundene UV-Filter.
- [0082] Vorteilhafte wasserlösliche UV-B- und/oder Breitband-Filtersubstanzen sind z. B.:
 - Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie ihr Natrium-, Kallium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
 - Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

[0083] Besonders vorteilhafte bei Raumtemperatur flüssige UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Homomenthylsalicylat (INCI: Homosalate), 2-Ethylhexyl-2-hydroxybenzoat (2-Ethylhexylsalicylat, Octylsalicylat, INCI: Octyl Salicylate), 4-Isopropylbenzylsalicylat und Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure (2-ethylhexyl-4-methoxycinnamat, INCI: Octyl Methoxycinnamate) und 4-Methoxyzimtsäureisopentylester (Isopentyl-4-methoxycinnamat, INCI: Isoamyl p-Methoxycinnamate), 3-(4-(2,2-bis Ethoxycarbonylvinyl)-phenoxy)propenyl)-methoxysiloxan/ Dimethylsiloxan - Copolymer (INCI: Dimethicodiethylbenzalmalonat) welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Parsol® SLX bei Hoffmann La Roche erhältlich ist.

[0084] Eine weiterere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Lichtschutzfiltersubstanz ist das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung Uvinu® N 539 erhältlich ist und sich durch folgende Struktur auszeichnet:

[0085] Es kann auch von erheblichem Vorteil sein, polymergebundene oder polymere UV-Filtersubstanzen in Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwenden, insbesondere solche, wie sie in der WO-A-92/20690 beschrieben werden.

[0086] Die Liste der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

[0087] Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen die Substanzen, die UV-Strahlung im UV-A- und/ oder UV-B-Bereich absorbieren, in einer Gesamtmenge von z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 15,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

[0088] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können Abmischungen aus Ölen bzw. öllöslichen Substanzen und Wasser bzw. wasserlöslichen Komponenten darstellen, die durch den Zusatz von herkömmlichen Emulgatoren und/ oder mikronisierten Feststoffpartikeln stabilisiert werden. Hierbei stellen die erfindungsgemäßen Zubereitungen Öl in Wasser Emulsionen dar. Besonders vorteilhaft zur Stabilisierung dieser Formulierungen sind O/W-Emulgatoren insbesondere

[0089] Erfindungsgemäß können die Zubereitungen anorganische Pigmente mit amphiphilem Charakter, die sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind, enthalten

[0090] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen Abmischungen aus Ölen bzw. öllöslichen Substanzen und Wasser bzw. wasserlöslichen Komponenten dar, die durch den Zusatz von mikronisierten Feststoffpartikeln stabilisiert werden und keinen Emulgator im herkömmlichen Sinn enthalten müssen. Eine Erklärungsmöglichkeit für die Stabilität dieser Zubereitungen ist, daß sich die Pigmentpartikel an die Tröpfchen der dispersen Phase anlagern und sozusagen eine mechanische Barriere bilden, die das Koaleszieren, d. h. das Zusammenfließen der Tröpfchen, verhindert.

[0091] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind in jeglicher Hinsicht überaus befriedigende Präparate, die erstaunlicherweise höchst variabel in ihrem Wasser-Fettphasen-Verhältnis sind. Es war insbesondere überraschend, daß die erfindungsgemäßen Zubereitungen sich durch exzellente kosmetische Eigenschaften auszeichnen und sich daher für den Einsatz in vielen Bereichen der pflegenden und dekorativen Kosmetik anbieten. Für viele Anwendungen ist es insbesondere vorteilhalt, daß die erfindungsgemäßen Zubereitungen frei von Emulgatoren im herkömmlichen Sinne sein können. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind ferner hervorragende Vehikel für verschiedenste Wirkstoffe

[0092] Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten Pigmente zwischen 1 nm und 200 nm, besonders vorteilhaft zwischen 5 nm und 100 nm zu wählen.

[0093] Es ist vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung die Metalloxide aus der Gruppe Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxide bzw. Eisenmischoxide, Siliciumdioxid bzw. Silicate (z. B. Talkum) zu wählen, wobei die Metalloxide sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen können.

[0094] Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es, zur Stabilisierung der Pickering-Emulsionen unbehandelte, nahezu reine Pigmentpartikel zu verwenden, insbesondere solche, welche auch als Farbstoff in der Lebensmittelindustrie und/oder als Absorber von UV-Strahlung in Sonnenschutzmitteln verwendet werden können. Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Merck erhältlichen Zinkoxid-Pigmente sowie solche, die unter den Handelsbezeichnungen Zinkoxid neutral bei Haarmann & Reimer oder NanoX von der Harcros Chemical Group erhältlich sind. [0095] Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden vorteilhaft durch anorganische Pigmente stabilisiert, die oberflächlich wasserabweisend behandelt ("gecoatet") sind, wobei gleichzeitig der amphiphile Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente

nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

[0096] Es ist ferner vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, die erfindungsgemäßen amphiphilen anorganischen Mikropigmente mit weiteren Pigmenten zu kombinieren, beispielsweise mit Titandioxidpigmenten, die mit Octylsilanol beschichtet sind, und/oder mit Siliciumdioxidpartikeln, die oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Zur Kombination geeignete Siliciumdioxidpartikel sind beispielsweise sphärische Polyalkylsilsesquioxan-Partikel wie sie in der Europäischen Offenlegungsschrift 0 686 391 erwähnt werden. Solche Polyalkylsilsesquioxan-Partikel sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Aerosil R972 und Aerosil 200V bei der Firma Degussa erhältlich. Geeignete Titandioxidpartikel sind unter der Handelsbezeichnung T805 ebenfalls bei der Firma Degussa erhältlich.

[0097] Als weitere vorteilhafte Pigmente können Bornitride eingesetzt werden, beispielsweise durch die im folgenden aufgelisteten Bornitride:

Handelsname	erhältlich bei
Boron Nitride Powder	Advanced Ceramics
Boron Nitride Powder	Sintec Keramik
Ceram Blanche	Kawasaki
HCST Boron Nitride	Stark
Très BN®	Carborundum
Wacker-Bornitrid BNP	Wacker-Chemie

[0098] Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten Bornitridpartikel kleiner als 20 μm, besonders vorteilhaft kleiner als 15 μm zu wählen.

[0099] Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden ebenfalls vorteilhaft durch Bornitridpartikel stabilisiert, die oberflächlich wasserabweisend behandelt ("gecoatet") sind, wobei gleichzeitig der amphiphile Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll.

[0100] Eine vorteilhafte Beschichtung der Bornitridpartikel besteht aus Dimethylpolysiloxan (Dimethicon). Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Carborundum unter der Handelsbezeichnung Très BN® UHP 1106 erhältlichen, mit Dimethicon behandelten Bornitridpartikel.

[0101] Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der Bornitridpartikel mit Polymethylhydrogensiloxan, einem linearen Polysiloxan, welches auch als Methicone bezeichnet wird. Vorteilhafte, mit Methicone behandelte Bornitridpartikel sind beispielsweise die bei der Firma Carborundum unter der Handelsbezeichnung Très BN® UHP 1107 erhältlichen.

[0102] Es ist ferner vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen durch mikrofeine Polymerpartikel zu stabilisieren.

[0103] Vorteilhafte mikrofeine Polymerpartikel sind im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Polycarbonate, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamide, Polyacrylate und dergleichen mehr. [0104] Erfindungsgemäß vorteilhaft sind beispielsweise mikrofeine Polyamid-Partikel, welche unter der Handelsbezeichnung SP 500 bei der Firma TORAY erhältlich sind. Femer vorteilhaft sind Polyamid 6- (auch: Nylon 6) bzw. Polyamid 12- (auch: Nylon 12) Partikel. Polyamid 6 ist das aus ε-Aminocapronsäure (6-Aminohexansäure) oder ε-Caprolactam aufgebaute Polyamid [Poly(ε-caprolactam)], und Polyamid 12 ist ein Poly(ε-laurinlactam) aus ε-Laurinlactam.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Orgasol® 1002 (Polyamid 6) und Orgasol® 2002 (Polyamid 12) von der Firma ELF ATO-CHEM.

[0105] Weitere vorteilhafte Polymerpartikel sind mikrofeine Polymethacrylate. Solche Partikel sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung POLYTRAP® bei der Firma DOW CHEMICAL erhältlich.

[0106] Es ist insbesondere vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, wenn die verwendeten mikrofeinen Polymerpartikel oberflächlich beschichtet sind. Diese Oberflächenbehandlung kann dann bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen Schicht versehen werden. Vorteilhafte Beschichtungen bestehen beispielsweise aus TiO₂, ZrO₂ oder auch weiteren Polymeren, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat.

[0107] Besonders vorteilhafte mikrofeine Polymerpartikel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind femer nach dem in der US-Patentschrift 4,898,913 beschriebenen Verfahren zur hydrophilen Beschichtung hydrophober Polymerpartikel erhältlich.

[0108] Vorteilhaft in ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten mikrofeinen Polymerpartikel kleiner als 100 μm, besonders vorteilhaft kleiner als 50 μm zu wählen. Dabel ist es im wesentlichen unerheblich, in welcher Form (Plättchen, Stäbchen, Kügelchen etc.) die verwendeten Polymerpartikel vorliegen.

[0109] Desweiteren ist es vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen durch modifizierte Polysaccharide zu stabilisieren.

[0110] Modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise durch Umsetzung von Stärke mit mono-, bi- oder polyfunktionellen Reagenzien bzw. Oxidations-Mitteln in weitgehend polymeranalog ver-

laufenden Reaktionen erhältlich:

[0111] Solche Reaktionen basieren im wesentlichen auf Umwandlungen der Hydroxy-Gruppen der Polyglucane durch Veretherung, Veresterung oder selektive Oxidation. Dabei entstehen z. B. sogenannte Stärkeether und Stärkeester der allgemeinen Strukturformel

Strukturformel (I)

worin R beispielsweise ein Wasserstoff und/oder einen Alkyl- und/oder Aralkylrest (im Fall der Stärkeether) oder ein Wasserstoff und/oder einen organischen und/oder anorganischen Säure-Rest (im Fall der Stärkeester) darstellen kann. Stärkeether und Stärkeester sind vorteilhafte modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung.

[0112] Besonders vorteilhafte Stärkeether sind z. B. solche, die durch Veretherung von Stärke mit Tetramethylolacetylendiharnstoff erhältlich sind und welche als Amylum non mucilaginosum (nicht quellende Stärke) bezeichnet werden.

[0113] Insbesondere vorteilhaft sind ferner Stärkeester und deren Salze, beispielsweise die Natrium- und/oder Aluminiumsalze niedrigsubstituierter Halbester der Stärke, insbesondere Natrium Stärke n-Octenylsuccinat der Strukturformel (I), worin R sich durch die folgende Struktur auszeichnet

und welches z.B. unter der Handelsbezeichnung Amiogum® 23 bei der Firma CERESTAR erhältlich ist sowie Aluminium Stärke Octenylsuccinate, insbesondere die unter den Handelsbezeichnungen Dry Flo® Elite LL und Dry Flo® PC bei der Firma CERESTAR erhältlichen.

[0114] Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten modifizierten Polysaccharide kleiner als 20 µm, besonders vorteilhaft kleiner als 15 µm zu wählen.

[0115] Die Liste der genannten modifizierten Polysaccharide, die erfindungsgemäße Pickering-Emulsionen stabilisieren können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen, sowohl chemischer als auch physikalischer Natur erhältlich.

[0116] Vorteilhaft in allen vorgenannten Fällen ist es, die Konzentration der erfindungsgemäßen amphiphilen Pigmente größer als 1 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 Gew.-% und 30 Gew.-%, besonders vorteilhaft zwischen 2,5 Gew.-% und 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamigewicht der Zubereitungen, zu wählen.

[0117] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschr\u00e4nken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

[0118]

Beispiel 2:
35 [0119]

PIT - Emulsionen (Spray)	
Glycerinmonostearat SE	0,50
PEG-100 Stearat	5,00
Cetyl Alkohol	2,50
Cetyl Dimethicon Copolyol	0,50
DHA-	2,0
Hektorit	0,50
Butyl Methoxydibenzoylmethan	1,50
Ethylhexyl Methoxycinnamat	8,00
Ethylhexyl Salicylat	4,00
Phenylbenzmidazol Sulfonsäure	1,00
Dicaprylyl Ether	4,00
Phenyltrimethicon	2,00
Glycerin	10,0
Tocopherol	1,00
lodopropyl Butylcarbamt	0,12
Phenoxyethanol	0,50
Parfüm	0,20
Wasser	ad. 100

	4.5
PIT - Emulsionen (Spray)	
Glycerinmonostearat SE	2,00
Isoceteth-20	0,50
Ceteareth-12	: .5,00
Cetyl Alkohol	1,00
DHA	3,5
Bentonit	0,50
Cocoglyceride	3,00
Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	4,00
Cyclomethicon	3,00
Glycerin	5,00
Shea Butter	2,00
Methylparaben	0,50
Phenoxyethanol	0,40
Octoxyglycerin	0,30

(fortgesetzt)

PIT - Emulsionen (Spray)	
Trisodium EDTA	0,40
Wasser	ad. 100

Beispiel 3:

10 [0120]

15

. .

25

30

35 Beispiel 4

01211

40

45

50

Fit - Emulsionen (Spray)	1
Glycerinmonostearat SE	3,00
PEG-100 Stearat	1,00
DHA	1,0
Hektorit	0,30
Aniso Triazin	0,50
Butyl Methoxydibenzoylmethan	1,00
Terephthaliden Dicampher Sulfonsäure	0,50
Drometrizol Trisiloxan	2.00
Ethylhexyl Triazon	2,00
Octocrylen	5,00
Dibutyl Adipate	2,50
Methylparaben	0,25
Parfüm	0,20
Wasser	ad. 100

PIT - Emulsionen (Spray)	
Glycerinmonostearat SE	5,00
Ceteareth-12	1,00
Ceteareth-20	2,00
Cetyl Alkohol	1,50
Cetyl Palmitat	0,50
Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearat	0,75
DHA	1,0
Stearalkoniumhektorit	0,30
Stearalkoniumhektorit	0,30
Stearalkoniumhektorit Aniso Triazin	0,30 2,00
Stearalkoniumhektorit Aniso Triazin Ethylhexyl Methoxycinnamat	0,30 2,00
Stearalkoniumhektorit Aniso Triazin Ethylhexyl Methoxycinnamat Ethylhexyl Salicylat	0,30 2,00 4,50

(fortgesetzt)

PIT - Emulsionen (Spray)	
Phenylbenzmidazol Sulfonsaure	3,00
Cocoglyceride	3,00
Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	3,00
Dicaprylyl Carbonal	0,50
PVP Hexadecen Copolymer	1,00
Glycerin	7,50
Tocopherol	0,75
DMDM Hydantoin	0,10
Phenoxyethanol	1,00
Ethanol	2,00
Trisodium EDTA	0,15
Parfüm	0,20
Wasser	ad. 100

Beispiel 5

[0122]

30 35 40

50

સ્ત્રીની સાલી લાકલ છે. તેના ત્યું કે એક સમયી જ માટે છ	
PIT - Emulsionen (Spray)	2- 0-4-
Glyceryl Isostearat	3,50
Isoceteth-20	2,00
PEG-100 Stearat	1,00
Cetyl Dimethicon Copolyol	0,50
Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearat	0,25
DHA	0,5
Hektorit	0,5
Butyl Methoxydibenzoylmethan	5,00
Bisimidazylat	1,00
Ethylhexyl Methoxycinnamat	5,00
Ethylhexyl Salicylat	3,50
Dioctyl Butamidotriazon	2,00
Octocrylen	8,00
Phenylbenzmidazol Sulfonsäure	1,00
PVP Hexadecen Copolymer	1,50
Tocopherol	0,50
lodopropyl Butylcarbamt	0,20
Methylparaben	0,45
Octoxyglycerin	1,00
Parfüm	0,45

(fortgesetzt)

PIT - Em	ulsionen (Spray).	1	
Wasser		,	ad. 100

Beispiel 6

เกรางกั

10

15

20

25

Ò

35

40

Beispiel 7:

0124]

45

50

	·
PIT - Emulsionen (Spray)	
Glyceryl Isostearat	4,00
Ceteareth-20	2,50
Cetyl Alkohol	0,50
Cetyl Palmitat	1,00
DHA	4,00
Henna	1,00 .
Bentonit	0,30
Hektorit	0,30
Aniso Triazin	3,00
Drometrizol Trisiloxan	3,00
Ethylhexyl Methoxycinnamat	8,00
Ethylhexyl Salicylat	4,00
Dioctyl Butamidotriazon	2,00`
C12-15 Alkyl Benzoat	4,00
Cocoglyceride	2,50
Dibutyl Adipate	3,00
Phenyltrimethicon	3,00
lodopropyl Butylcarbamt	- 0,15
Trisodium EDTA	0,20
Wasser	ad. 100
The second second second second second	

PIT - Emulsionen (Spray)	
Glycerinmonostearat SE	0,50
Glyceryl Isostearat	2,00
Ceteareth-20	3,00
Cetyl Alkohol	1,50
Cetyl Dimethicon Copolyol	1,00
DHA	5,00
Hektorit	0,40
Terephthaliden Dicampher Sulfonsäure	1,00

(fortgesetzt)

PIT - Emulsionen (Spray)		
Ethylhoxyl Triazon		1,50
Tocopherol		1,00
Ethanol	e (.	7,50
Wasser		ad. 100

Beispiel 8:

Beispiel 9: [0126]

PIT - Emulsionen (Spray)	
Glycerinmonostearat SE	4,00
Ceteareth-12	3,50
PEG-100 Stearat	0,50
DHA	1,00
Stearalkoniumhektorit	0,30
Drometrizol Trisilöxan	1,00
Dioctyl Butamidotriazon	1,50
Ethylhexyl Triazon	3,00
Octocrylen	7,50
Al-Stearat + TiO ₂	1,50
Cocoglyceride	3,50
Dicaprylyl Carbonat	6,00
Dibutyl Adipate	1,00
Cyclomethicon	4,00
Shea Butter	0,50
Phenoxyethanol	1,00
Ethanol	4,00
Trisodium EDTA	0,50
Parfüm	0,20
Wasser	ad. 100

<u> </u>			•	_ <u></u>
O/W - Emulsions	Spray	-		
Xanthan Gum	4.9	;÷.		0,7.
Ceteareth-20	:			1,0
Polyglyceryl-2 Dip	olyhydro	xystea	rat	0,2
DHA	•			0,5
Hektorit				0,5

FP 1 477 159 Δ1

(fortgesetzt)

0,5
0,5
3,0
6,0
1,0
2,0
2,0 "
5,0
2,5
5,0
0,3
0,5
1,5
1,0
: 0,1
0,4
ad. 100

30 Beispiel 10:

	<u> </u>	
Hydrodispersionsspray		
Xanthan Gum	0,2	
Bentonit	0,5	
Hydroxypropyl Cellulose	0,5	
DHA	2,0	
Aniso Triazin	2,0	
Ethylhexyl Methoxycinnamat	10,0	
Ethylhexyl Salicylat	5,0	
Homosalat	4,0	
Octocrylen	4,0	
Dioctyl Butamidotriazon	2,5	
Phenylbenzmidazol Sulfonsäure	1,0	
PVP Hexadecen Copolymer	0,75	
Glycerin	10,0	
Vitamin E -Acetat	0,5	
DMDM Hydantoin	0,12	
Propylparaben	0,02	

(fortgesetzt)

Hydrodispersionsspray	1	
Trisodium EDTA		0,3
Wasser		ad, 100

Beispiel 11: 10 [0128]

45 <u>Beispiel 12:</u> [0129]

O/W - Emulsions-Spray	
Acrylates/C10-30 Alky Acrylate Crosspolymer	0,3
Hektorit	0,2
PEG-40 Stearat	- 2,0
Cetyl Alkohol	0,5
DHA	3,5
Butyl Methoxydibenzoylmethan	0,5
Octocrylen	2,0
Dimethicon Diethylbenzalmalonat	: 4,0
Ethylhexyl Triazon	3,0
Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	7,5
Dicaprylyl Carbonat	4,0
Dimethicon	2,5
Glycerin	7,5
Vitamin E -Acetat	0,75
Ascorbyl - Palmitat	0,25
Vaseline	2,0
Phenoxyethanol	: j ⁵ 1,0
Ethanol	3,0
Farbstoff wasserlöslich	0,02
Parfüm	0,2
Wasser	ad. 100

Hydrodispersionsspray	3- *
Hektorit	0,4
Xanthan Gum	0,2
Hydroxypropyl Cellulose	1,0
DHA	1,5
Aniso Triazin	3,0
Bisimidazylat	0,5

(fortgesetzt)

Hydrodispersionsspray	
Drometrizol Trisiloxan	1,0
Ethylhexyl Methoxycinnamat	7,5
Ethylhexyl Salicylat	0,5
Octocrylen	7,5
Ethylhexyl Triazon	2,0
Phenylbenzmidazol Sulfonsäure	, 2,0
Titandioxid	3,0
Glycerin	5,0
Glycin Soja	2,0
Ethanol	7,5
Trisodium EDTA	0,5
Wasser	ad. 100

Beispiel 13:

[0130]

o 5

O/W - Emulsionsspray 1,0 Ceteareth-20 2,0 Cetyl Alkohol 1,0 Hydrogenated Cocoglyceride 0,5 DHA **0,5** Aniso Triazin 2,0 Butyl Methoxydibenzoylmethan 1,0 Terephthaliden Dicampher Sulfonsäure 0,5 Zinkoxid . . 3,0 C12-15 Alkyl Benzoat 5,0 Dicaprylyl Ether 5,0 Dimethicon 1,0 PVP Hexadecen Copolymer 0,5 Vitamin E -Acetat : 1,0 lodopropyl Butylcarbamat 0,18 Phenoxyethanol 0,75 Parfüm 0,3 Wasser ad. 100

Beispiel 14:

[0131]

э		

10

15

20

25

30

35

Beispiel 15:

₄₀ [0132]

45.	:
	٠
50	
•	
: i	٠

	1.3 .5
O/W - Emulsions-Spray	
Hydroxypropyl Cellulose	0,5
Hektorit	0,3
PEG-40 Stearat	1,0
Hydrogenated Cocoglyceride	1,0
Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearat	0,5
DHA	2,5
Bisimidazylat	3,0
Ethylhexyl Salicylat	1,0
Dimethicon Diethylbenzalmalonat	6,0
Ethylhexyl Triazon	1,5
4-Methylbenzyliden Campher	2,0
Titandioxid	0,5
Zinkoxid	1,0
Paraffinöl	7,0
PVP Hexadecen Copolymer	1,0
Glycerin	5,0
Vaseline	1,0
Ethanol	5,0
Farbstoff wasserlöslich	0,10.5
Parfüm	0,3
Wasser	ad. 100

Hydrodispersionsspray	
Xanthan Gum	1,0
Stearalkoniumhektorit	0,5
DHA	3,0
Aniso Triazin	0,5
Butyl Methoxydibenzoylmethan	0,5
Bisimidazylat	0,5
Terephthaliden Dicampher Sulfonsäure	0,5
Dioctyl Butamidotriazon	3,5
:Titandioxid	4,0
Cocoglyceride	8,0
Dicaprylyl Carbonat	10,0

EP 1 477 159 A1 (fortgesetzt)

Hydrodispersionsspray	
PVP Hexadecen Copolymer	1,0
Vitamin E -Acetat	1,5
lodopropyl Butylcarbamat	0,2
Propylparaben	0,1
Trisodium EDTA	0,2
Parfüm	0,1
Wasser	ad. 100

[0133]

Hydrodispersionsspray	7.4 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
Hektorit	1,5
Henna	4,0
Drometrizol Trisiloxan	4,0
Ethylhexyl Methoxycinnamat	5,0
Octocrylen	10,0
Ethylhexyl Triazon	4,0
Titandioxid	1,5
Cocoglyceride	4,0
Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	6,0
Glycerin	7,5
Ascorbyl - Palmitat	0,75
DMDM Hydantoin	0,2
Ethanol	3,5
Trisodium EDTA	0,15
Wasser	ad. 100

O/W Pickering-Creme	23.
Octyldodecanol	3,00
Caprylic/Capric Triglycerid	3,00
C12-15- Alkyl Benzoat	3,00
PVP/Hexadecene Copolymer	0,50
Hektorit	1,00
Xanthan Gum	0,10
Glyceryl Stearate Citrat	1,00

(fortgesetzt)

O/W Pickering-Creme	* .
Cyclomethicon	2,00
Vitamin E-Acetat	0,50
Ethylhexylmethoxycinnamat	7,50
Butyl Methoxydibenzoylmethan	2,00
Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazin	1,00
Titandioxid + Alumina + Simethicon + Aqua	0,60
Phenyl Dibenzimidazol Tetrasulfonic Acid	. 0,5%
Distarch Phosphat	6,00
Silica	0,60
Citronensaure	0,086
Sodium Citrat :	0,174
DHA	2,00
Glycerin	. 4,00
Butyleneglycol	4,00
Octoxyglycerin	0,30
Trisodium EDTA	1,00
Glucosylrutin	0,50
Methylparaben	0,20
Phenoxyethanol	0,30
lodopropynyl Butylcarbamat	0,18
Ethanol	-5,00
Parfüm	0,30
Wasser	Ad 100

Beispiel 18: 40 [0135]

O/W Pickering-Creme	
Octyldodecanol	19,00
C12-15- Alkyl Benzoat	19,00
Dicaprylyl Ether	8,00
Hydrogenated Polyisobutene	7,00
Disteardimonium Hectorite	0,50
Xanthan Gum	0,20
Phenyltrimethicon	2,00
Vitamin E-Acetat	1,00
Octocrylen	5,00
Isopropyl Dibenzoyl Methan	0,50

EP 1 477 159 A1 (fortgesetzt)

O/W Pickering-Creme	
Titandioxid + Alumina + Simethicon + Aqua	1,50
Corn Starch Modified	1,00
Glycerin	7,50
Trisodium EDTA	0,50
Ubiquinone	0,25
Phenoxyethanol	0,50
Diazolidinyl Urea	0.28
Wasser	Ad 100

Ľ	U	1	3	6	ı
٠					•

[0136]	그림의 얼마나의 그리는 모양하다.	
20	Pickering-Lotion	- 00
	Mineralöl	16,00
	Octyldodecanol	5,00
25	Caprylic/Capric Triglycerid	6,00
	Hydroxyoctacosanyl Hydroxystearat	1,50
	PVP/Hexadecene Copolymer	1,00
30	Disteardimonium Hectorite	1,00
	Cyclomethicon	2,00
	Butyl Methoxydibenzoylmethan	0,50
	Ethylhexyltriazon	1,50
95	Titandioxid + Alumina + Simethicon + Aqua	2,00
	Zinkoxid	2,00
	Silica Dimethyl Silylat	0,50
10	Magnesium Sulfat	0,70
	Glycerin	3,00
	DHA	3,00
	Butylenglycol	5,00
15	Trisodium EDTA	1,00
	Porpylene Carbonat	0,33
	Methylparaben	0,21
50	Propylparaben	0,07
	Phenoxyethanol	0,50
	Wasser	Ad 100

Beispiel 20:

[0137]

			1
5. 4			
			٠.
			:
			•
		ì	
	٠.		

15

25

30

35

40

5 Beispiel 21:

[0138]

50

. 55

O/W Pickering-Emulsion	
Titandioxid (Eusolex T2000)	3
Titandioxid (Titandioxid T805)	3
Talkum (Talkum Micron)	2
Tapiokastärke	4
Hydrogenierte Coco Glyceride	. 1,
Octyldodecanol	4,25
Mineralöl	3,65
Butylen Glycol Caprylat/Caprat	5
PVP/ Hecadecene Copolymer	0,5
Stearyl Alcohol	1,5
Octocrylene	3,5
Cyclomethicon	2
Tocopheryl Acetat	0,5
PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	1,
Ethylhexyl Methoxycinnamät	. 5
Bis- Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazin	1,7
Konservierung	1
Glycerin	7
DHA	(> 6 1 -
Hektorit	3
Milchsäure	0,3
Hydroxyethylcellulose	0,5
Methylhydroxyethylcellulose	0,1
EDTA-Lösung	1
Parfum	0,4
Wasser	ad 100

O/W Pickering-Emulsion Titandioxid (Eusolex T2000) 2,5 Zinkoxid 4 Di Stärkephosphat 1,5 Hydrogenierte Coco Glyceride 1 C₁₆₋₃₈ Alkylhydroxystearoyl-stearat (Kesterwachs K80P) 0,5 Cetyl Dimethicon (Abil Wax 9840) 0,5

(fortgesetzt)

O/W Pickering-Emulsion	
Octyldodecanol	3,75
Butylen Glycol Caprylat/Caprat	5
PVP/ Hecadecene Copolymer	0,5
Stearyl Alcohol	1,5
Octocrylene	3,5
Cyclomethicon	2
Tocopheryl Acetat	0,5
PPG-15 Stearyl Ether	11
Dicaprylyl Ether (Cetiol OE)	3,5
Ethylhexyl Methoxycinnamat	5
Bis- Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazin	2,
Phenyl Dibenzimidazol Tetrasulfonsaure	2
Konservierung	1
Glycerin	5
DHA	5
Hektorit (1997)	0,5
Milchsäure	1
MgSO₄ · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	0,9
Hydroxyethylcellulose	0,7
NaOH 45%ige Lösung in Wasser	0,5
EDTA-Lösung	. vj. d
Parfum	0,4
Wasser	ad 100

Beispiel 22:

[0139]

O/W Pickering-Emulsion Titandioxid (Eusolex T2000) 2 1 Talkum (Talkum Micron) Di Stärkephosphat 3 Tapiokastärke. C₂₀₋₄₀ Alkylstearat (Kesterwachs K82) 0,5 Behenoxy Dimethicon (Abil Wax 2440) .1 Polyisobuten (Rewopal PIB 1000) 0,5 5 Caprylic/Capric Triglycerid 5 Octyldodecanol C₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoat

O/W Pickering-Emulsion	
Acetylated Glycol Stearate + Tristearin	2
Stearyl Alcohol	1
Octocrylene	3
Dimethicon	2
Tocopheryl Acetat	. 1
Starch Hydroxypropyltrimonium Chlorid (Sensomer Cl 50)	1
Ethylhexyl Methoxycinnamat	5
Bis- Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazin	1,5
Glycerin	5
DHA:	3
Bentonit	0,5
Biosaccharid Gel (Fucogel 1000)	0,5
Polyquaternium 37	. 0,2
EDTA-Losung	1 78 × 1
Alkohol.	. 15
Parfum	0,3
Wasser	ad 100

30 Beispiel 23: [0140]

• • •	
35 40	
33	
. ')	
1.0	
`	
٦.	
40	"
70	
	`
	٠
1,4	
٠.	
	٠,
45	
	ż
٠.	
45	
٠.٠	
:	٠.
50	
συ	
	٠.
	٠.
	•
٠.	
	٠.,
1.5	
	٠.
55	47
55	
J	

O/W Pickering-Emulsion	
Titandioxid (Eusolex T2000)	2
Zinkoxid	4
Natrium Maisstärke n-Octenylsuccinat	1
Di Stärkephosphat	
Tapiokastärke	5
Hydrogenierte Coco Glyceride	1
Behenoxy Dimethicon (Abil Wax 2440)	1
Caprylic/Capric Triglycerid	.∵ _∈ 4
Octyldodecanol	4
Mineralöl	4
Stearyl Alcohol	3.1
Cyclomethicon	3
Konservierung	1
Glycerin	3
DHA	, i.j5
Hektorit	0,3

(fortgesetzt)

O/W Pickering-Emulsion	
Bentonit	0,5
Milchsäure	0.8
Hydroxypropyl Methylcellulose	0,1
Polyquaternium 37	0,2
Wasser	ad 100

<u>Beispiel 25:</u> [0142]

	<u> </u>
O/W Pickering-Emulsion	
Titandioxid (Eusolex T2000)	0,5
Zinkoxid -	0,5
Silica (Aerosil R972)	0,5
Mineralöl	8
Konservierung	. / 1.
Glycerin	. 1
DHA	2 2
Henna	2
Hektorit	1
Citronensäure	0,08
Natrium Citrat	0,2
Kalium Sorbat	0,1
Hydroxyethylcellulose	0,6
EDTA-Lösung	0,6
Parfum	0,5
Wasser	ad 100

•				-
				٠.
	•			
	-			
				1
	~	٠.		
0	10	11		4
_				
	٠			
		٠.		
				~
•				
			٠,	
-		-	. '	
			٠. ٠	
				٠.
٠.				12
-				7
5			:	
			٠	

O/W Pickering-Emulsion	
Titandioxid (Eusolex T2000)	3
Natrium Maisstärke n-Octenylsuccinat	0,5
C _{16 - 38} Alkylhydroxystearoylstearat (Kesterwachs K80P)	3
Caprylic/Capric Triglycerid	8
Octyldodecanol	8
Mineralöl	8
C ₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoat	5
Dicaprylyl Ether (Cetiol OE)	5

EP 1 477 159 A1 (fortgesetzt)

O/W Pickering-Emulsion	
Ethylhexyltriazon	4
Butyl Methoxydibenzoylmethan	2
Phenyl Dibenzimidazol Tetrasulfonsäure	2
Glýcerin	5
DHA	. 0,5
Hektorit	1,5
NaCl	0,9
Xanthan Gummi	0,1
NaOH 45%ige Lösung in Wasser	1,2
EDTA-Lösung	1
Alkohol	10
Wasser	ad 100

Beispiel 26: [0143]

	200
O/W Pickering-Emulsion	
Titandioxid (Eusolex T2000)	
Titandioxid (Titandioxid T805)	
Silica (Aerosil R972)	0
Talkum (Talkum Micron)	
Bornitrid	
Cetyl Dimethicon (Abil Wax 9840)	
Caprylic/Capric Triglycerid	, j
Butylen Glycol Caprylat/Caprat	
C ₁₂₋₁₅ Alkyl Benzoat	
PVP/ Hecadecene Copolymer	
Acetylated Glycol Stearate + Tristearin	0
Dimethicon	
Tocopheryl Acetat	
Dicaprylyl Ether (Cetiol OE)	
Ethylhexyl Methoxycinnamat	
Bis- Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazin	
Octocrylen	- 20
Butyl Methoxydibenzoylmethan	
Diethylhexyl Butamido Triazon (UVASORB HEB).	
Phenyl Dibenzimidazol Tetrasulfonsäure	
Phenylbenzimidazol Sulfonsäure	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

(fortgesetzt)

O/W Pickering-Emulsion	
Henna (1911) A part of the second sec	4
Bentonit	1
NaOH 45%ige Lösung in Wasser	2
Alkohol	∴ 15
Wasser	ad 1.00

Beispiel 27

[0144

O/W Sonnenschutz Emulsionen Glycerinmonostearat SE	
Glycerinmonostearat SE	
	0,50
Glyceryl Stearat Citrat	2.00
PEG-40 Stearat	0,50
Cetyl Alkohol	2,50
Disodium Phenyl Dibenzimidazol Tetrasulfonat	2,50
Ethylhexyl Triazon	2,00
Methylen Bis-Benztriazolyl Tetramethylbutylphenol	2,00
Titandioxid MT-100Z	1,00
Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	5,00
Cyclomethicon	2,00
PVP Hexadecen Copolymer	0,50
Glycerin	3,00
Xanthan Gummi	0,15
Hektorit	0,50
DHA	1,00
Henna	2.00
Vitamin E Acetat	0,50
Alpha-Glucosylrutin	0,25
Methylparaben	0,15
Phenoxyethanol	1,00
Parfüm	0,20
Wasser	ad 100

Beispiel 28:

[0145]

O/W Sonnenschutz Emulsionen	
Glycerinmonostearat SE	1,00
Stearinsäure	3,00

(fortgesetzt)

O/W Sonnenschutz Emulsionen	
Cetyl Alkohol	1,00
UVASorb® K2A	2,50
Phenylbenzmidazol Sulfonsäure	0,50
Disodium Phenyl Dibenzimidazol Tetrasulfonal	1,00
Uvinul® A Plus	1,00
Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazin	1,50
Diethylhexyl Butamido Triazon	2,00
Ethylhexyl Methoxycinnamat	3,50
Octocrylen	5,00
Homosalat	2,00
Titandioxid T 805	1,50
C12-15 Alkyl Benzoat	2,50
Dimethicon	0,50
Shea Butter	2,00
Glycerin	7,50
Henna	3,50
Bentonit	1,00
DMDM Hydantoin	0,60
Phenoxyethanol	0,40
EDTA.	0,20
Ethanol	2,00
Parfüm (1997) Pa	0,20
Wasser	ad 100

Beispiel 29:

⁴⁰ [0146]

O/W Sonnenschutz Emulsionen Glycerinmonostearat SE 3,00 0,75 Stearinsäure PEG-100 Stearat 1,50-Cetyl Phosphat 0,75 Stearyl Alkohol 3,00 Mineralöl 9,00 Caprylic Capric Triglycerid 3,00 3,50 Dicaprylyl Ether 6,00 Dibutyl Adipat 1,00 Dimethicon

(fortgesetzt)

O/W Sonnenschutz Emulsionen	
Xanthan Gummi	0,05
Hektorit	1,00
Vitamin E Acetat	0,25
Fucogel® 1000	1,50
DHA	2,50
DMDM Hydantoin	0,40
Methylparaben	0,25
EDTA	0,35
Ethanol	1,50
Wasser	ad 100

Beispiel 30

FO1471

물론을 하는 맛을 하는 것	O/W Sonnenschutz Emulsionen	
25	Glyceryl Stearat Citrat	1,00
	Stearinsäure	2,00
	Cetyl Dimethicon Copolyol	0,75
0	Disodium Phenyl Dibenzimidazol Tetrasulfonat	2,00
	Terephthaliden Dicamphor Sulfonsäure	0,50
	Ethylhexyl Triazon	2,00
	Ethylhexyl Methoxycinnamat	10,00
5	Octocrylen	7,50
	Titandioxid MT-100Z	3,00
	Cyclomethicon:	4,50
o	PVP Hexadecen Copolymer	. 0,50
	Glycerin	7,50
	DHA	0,50
	Stearalkoliumhektorit	0,20
5	Vitamin E Acetat	0,50
	Alpha-Glucosylrutin	0,20
	DMDM Hydantoin	0,20
o	Konkaben LMB®	0,18
	Phenoxyethanol	0,40
	EDTA 141 11 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14	0,50
	Wasser	ad 100
5		

EP 1 477 159 A1

[0148]

5	٠.

5	
•	
٠.	
٠.,	
10	
٠	
•	
15	
٠.	the second second
•	
	こんがいた 禁止がっ
• •	
20	
20	
٠,	
٠.٠	grade to the first of the con-

Belspiel 32: 40 [0149]

O/W Sonnenschutz Emulsionen	
Glyceryl Stearat Citrat	2,00
Cetyl Phosphat	- 1,00
Cetyl Alkohol	0,50
Phenylbenzmidazol Sulfonsäure	1,00
Disodium Phenyl Dibenzimidazol Tetrasulfonat	1,50
Butyl Methoxydibenzoylmethan :	2,00
Ethylhexyl Triazon	4,00
Titandioxid T 805	1,00
Titandioxid MT-100Z	1,00
Dicaprylyl Ether	2,00
Dimethicon	2,00
PVP Hexadecen Copolymer	1,00
DHA	3,00
Hektorit	1,00
Glycerin	5,00
Vitamin E Acetat	0,75
Konkaben LMB®	0,20
Methylparaben	0,50
Phenoxyethanol	0,50
EDTA	0,02
Ethanol	3,00
Wasser	ad 100
	1.1

O/W Sonnenschutz Emulsionen	
Glycerinmonostearat SE	1,50
PEG-40 Stearal	2,00
Cetyl Dimethicon Copolyol	0,50
Stearyl Alkohol	2,00
Phenylbenzmidazol Sulfonsäure	2,00
Ethylhexyl Triazon	2,00
Drometrizol Trisiloxan	1,00
Titandioxid T 805	0,50
C12-15 Alkyl Benzoat	7,00
Dibutyl Adipat	2,00

EP 1 477 159 A1 (fortgesctzt)

O/W Sonnenschutz Emulsionen		
Alpha-Glucosylrutin	0,25	
Fucogel® 1000	5,00	
Bentonit	0,50	
DHA	1,50	
Ethanol	5,00	
Parfüm	0,30	
Wasser	ad 100	

O/W Sonnenschutz Emulsionen	d territoria
Glyceryl Stearat Citrat	2,50
Stearyl Alkohol	0,50
Cetyl Alkohol	2,00
Phenylbenzmidazol Sulfonsäure	.0,50
Disodium Phenyl Dibenzimidazol Tetrasulfonat	1,00
Terephthaliden Dicamphor Sulfonsäure	0,50
Butyl Methoxydibenzoylmethan	1,00
Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazin	2,50
Octocrylen	2,50
Ethylhexylsalicylat	5,00
Zinkoxid NDM	3,00
C12-15 Alkyl Benzoat	5,00
Dibutyl Adipat	2,00
Cyclomethicon	0,50
Shea Butter	0,50
PVP Hexadecen Copolymer	1,00
Glycerin	2,50
Xanthan Gummi	0,30
Hektorit	1,50
Vitamin E Acetat	. 1,00
Konkaben LMB ®	0,15
Phenoxyethanol	0,60
DHA	0,50
EDTA	0,03
Ethanol	1,00
· ·	

(fortgesetzt)

O/W Sor	nenschutz Emulsionen	
Wasser		 ad 100

1,0

Hydrodispersion
Hydroxypropyl Cellulose

Beispiel 34:

[0151]

10

٠. :

20

95

30

35

40

Beispiel 35:

⁴⁵ [0152]

50

Xanthan Gummi	1,0
Hektorit	1,5
AmDHA	5,0
Aniso Triazin	2,0
Bisoctyltriazol	6,0
Phenylbenzmidazole Sulfonsäure	1,0
Bisimidazylate	1,0
Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid	0,2
Ethylhexyl Methoxycinnamat	5,0
Zinkoxid	4,0
Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	6,0
PVP Hexadecen Copolymer	0,5
Glycerin	. 7,5
Trisodium EDTA	1,0
Zitronensäure	0,1
DMDM Hydantoin	0,2
Methylparaben	0,15
Phenoxyethanol	1,0
Parfūm	0,2
Wasser	ad. 100

Hydrodispersion	
Hydroxypropyl Cellulose	1,50
Xanthan Gummi	1,0
Hektorit	2,0
AmDHA	1,5
Caprylic/Capric Triglycerid	2,5
Hydrogenierte Coco-Glyceride	5,0
Glycerin	2,5

(fortgesetzt)

Hydrodispersion	
Tocopherol	0,2
Trisodium EDTA	1,5
Zitronensäure	0,1
Phenoxyethanol	0,60
Ethanol	1,0
Parfüm	- 0,2
Wasser	ad. 100

0,5

1,0

4,0

2,0

1,0

2,0

1,0

1,0

2,0

4,0

2,0

0,5

3,0

1,0

5,0

0,2

ad. 100

: 1,0

SoHektorit

AcBentonit

Octocrylen

Titandioxid

Isohexadecen

Dibutyl Adipat

Butylen Glycol

Trisodium EDTA

Natronlauge

Ethanol

Parfüm

Wasser

Dioctyl Butamidotriazon

Phenylbenzmidazole Sulfonsäure

Butyl Methoxydibenzoylmethan

Aniso Triazin

C12-15 Alkyl Benzoat

PVP Hexadecen Copolymer

DHA

Beispiel 36:

[0153]

20

25

30

35

40

7.

Beispiel 37:

₅₀ [0154]

 SoHektorit
 1,5

 Xanthan Gummi
 0,6

 DHA
 0,5

 Dioctyl Butamidotriazon
 2,0

 Ethylhexyl Triazon
 4,0

(fortgesetzt)

Drometrizole Trisiloxane	3,0
Ethylhexyl Methoxycinnamat	10,0
Butyl Methoxydibenzoylmethan	1,0
Titandioxid	4,0
C12-15 Alkyl Benzoal	2,5
Dicaprylyl Ether	4,0
Dicaprylyl Carbonat	2,0
Dibutyl Adipat	0,5
Jojobaöl	2,0
Butylen Glycol	7,5
Ascorbyl - Palmitat	0,5
Octoxyglycerin	1,0
Trisodium EDTA	0,5
Natronlauge	0,2
Iodopropyl Butylcarbamat	0,6
Phenoxyethanol	0,4
Ethanol	2,0
Wasser	ad. 100
	v 15 t T f 1

Beispiel 38:

[0155]

~,	
_	
5	

40

4

50

SoHektorit	- 1,0
Hydroxypropyl Cellulose	0,4
Xanthan Gummi	0,2
DHA	3,0
Caprylic/Capric Triglycerid	2,0
C12-15 Alkyl Benzoat	3,0
Isonexadecen	2,0
Dibutyl Adipat	1,0
PVP Hexadecen Copolymer	0,05
Ascorbyl - Palmitat	0,75
Glycin Soja	2,0
Trisodium EDTA	0,5
Natronlauge	0,25
Ethanol	∵7,0
Wasser	ad. 100

EP 1 477 159 A1

Beispiel 39: [0156]

_		۰
	٠	

the profit of the second of the second
A Anna Anna Anna Anna Anna Anna Anna An
10
10
The second of the Second
in the second second
15 (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)
15
Take the second second

Beispiel 40: 40 [0157]

AcBentonit	0,75
Hydroxypropyl Cellulose	1,0
Xanthan Gummi	. 1,0
DHA	2,0
Dioctyl Butamidotriazon	2,0
- Ethylhexyl Triazon	4,0
Aniso Triazin	1,0
Phenylbenzmidazole Sulfonsäure	1,0
Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid	0,2
Ethylhexyl Methoxycinnamat	5,0
Dimethicone-diethylbenzalmalonate	4,0
Homosalate	5,0
Zinkoxid	4,0
Paraffinöl	1,0
Isohexadecen	6,0
Cylomethicon	3,0
PVP Hexadecen Copolymer	0,5
Butylen Glycol	7,5
Octoxyglycerin	0,5
lodopropyl Butylcarbamat	0,2
Phenoxyethanol	1,0
Parfüm	0,2
Wasser	ad. 100
	1.00

AcBentonit	1,0
Xanthan Gummi	1,0
DHA	4,0
Butylen Glycol	2,5
Ascorbyl - Palmitat	0,2
Trisodium EDTA	1,5
Parfüm	0,2
Wasser	ad. 100

0.5

SoHektorit

Beispiel 41:

[0158]

2	
	:
. •	
٠.	. •
10	•
	٠.
٠.	
	:
٠	•
15	
: :	ί.
٠	٠.
	. •

Hydroxypropyl Cellulose .1,0 1,5 1,0 Dioctyl Butamidotriazon Aniso Triazin 1,0 Bisimidazylate 3.5 Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid 1.0 Ethylhexyl Salicylate 5,0 Butyl Methoxydibenzoylmethan 0;5 Titandioxid 1,5 PVP Hexadecen Copolymer 0.5 Butylen Glycol 5,0 Ascorbyl - Palmitat 0.3 1.0 Octoxyglycerin Glycin Soja :-.1.5 Trisodium EDTA . 0,5 .Wasser ad. 100

n-,

35

45

50

55

Patentansprüche

- Wasserhaltige kosmetische Zubereitungen, die ein oder mehrere selbstbräunende Substanzen und mindestens ein Schichtsilikat und gegebenenfalls weitere kosmetischen und/oder dermatologischen Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wobei es sich um O/W-Emulsionen, Hydrodispersionen, Pickering-Emulsionen oder Hydrogele handelt
- Wasserhaltige kosmetische Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine oder mehrere selbstbräunende Substanzen in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung enthalten
 - 3. Wasserhaltige kosmetische Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein oder mehrere modifizierte Schichtsilikate und/oder Tonmineralien in einer Summenkonzentration von 0,05 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1,0 bis 3,0 Gew.-% liegt, jeweils
 - 4. Wasserhaltige kosmetische Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Emulgatoranteil von weniger als 1 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.
- . 5: Wasserhaltige kosmétische Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie im wesentlichen emulgatorfrei sind.
- 6. Wasserhaltige kosmetische Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei von Carbomeren ist.
 - Wasserhaltige kosmetische Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei von Xanthan Gum ist.

- Wasserhaltige kosmetische Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als selbstbräunende Substanz 1,3-Dihydroxyaceton enthalten.
- Wasserhaltige kosmetische Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie organische und/oder anorganische Sonnenschutzfilter enthalten.
- Wasserhaltige kosmetische Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie anorganische und/oder organische und/oder modifizierte anorganische Pigmente enthalten.
- 11. Verwendung einer wasserhaltige kosmetische Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Färbung der Haut von mehrzelligen Organismen, insbesondere der Haut von Mensch und Tier.
- 12. Verwendung einer wasserhaltige kosmetische Zubereitung nach Anspruch 11 zur Farbangleichung von unterschiedlich pigmentierten Hautstellen.

46



			EP 04 00 8693
	EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE	. 13	
tegori	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Telle	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InLCI.7)
	WO 02/094205 A (CLASSIFIED COSMETICS INC) 28. November 2002 (2002-11-28) * Seite 4, Zeilen 12,13; Ansprüche 1-19 *	1-12	A61K7/42
	US 2002/031536 A1 (VIDAL LAURENT ET AL) 14. März 2002 (2002-03-14) * Paragraphen [0091] - [0092]* * Beispiele 1,2 *	1-12	
A	EP 1 380 288 A (BEIERSDORF AG) 14. Januar 2004 (2004-01-14) *Paragraphen [0093] - [0094]*	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
) V			

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 04 00 8693

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Ängaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-09-2004

W0 02094205 A 28-11-2002 US 2002172695 A1 21-11-2002 CA 2447715 A1 28-11-2002 EP 1397110 A2 17-03-2004 W0 02094205 A2 28-11-2002 US 2003206872 A1 06-11-2003 US 2003211048 A1 13-11-2003 US 2003211048 A1 13-11-2003 A1 26-09-1997 A1 26-09-10-1997 A1 26-09-10-1997 A1 26-09-10-1997 A1 26-09-10-1997 A1 26-09-10-1999 A1 26-09-10-199	Im Recherchenbericht angeführtes Patentookument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
AT 203520 T 15-08-2001 AU 2164497 A 17-10-1997 CA 2249472 A1 02-10-1997 DE 69705825 D1 30-08-2001 DE 69705825 T2 11-04-2002 EP 0888306 A1 07-01-1999 ES 2162268 T3 16-12-2001 W0 9735842 A1 02-10-1997 JP 3327925 B2 24-09-2002 JP 11507066 T 22-06-1999 US 6322775 B1 27-11-2001 EP 1380288 A 14-01-2004 DE 10231062 A1 22-01-2004	WO 02094205 A	28-11-2002	CA 2447715 EP 1397110 WO 02094205 US 2003206872	A1 A2 A2 A1	28-11-2002 17-03-2004 28-11-2002 06-11-2003
	US 2002031536 A1	14-03-2002	AT 203520 AU 2164497 CA 2249472 DE 69705825 DE 69705825 EP 0888306 ES 2162268 WO 9735842 JP 3327925 JP 11507066	T A A1 D1 T2 A1 T3 A1 B2 T	15-08-2001 17-10-1997 02-10-1997 30-08-2001 11-04-2002 07-01-1999 16-12-2001 02-10-1997 24-09-2002 22-06-1999
	EP 1380288 A	14-01-2004			
1997年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1987年,1					

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82